



4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 00 838.0

Anmeldetag: 12. Januar 2000

Anmelder/Inhaber: Fa. Schott Glas, Mainz/DE

Bezeichnung: Alkalifreies Aluminoborosilicatglas und dessen
Verwendungen.

IPC: C 03 C 3/091

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Dezember 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

PATENTANSPRÜCHE

- 1) Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/K$ und $3,8 \times 10^{-6}/K$, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO ₂	> 58 - 65
B ₂ O ₃	> 6 - 10,5
Al ₂ O ₃	> 14 - 25
MgO	0 - < 3
CaO	0 - 9
SrO	0,1 - 1,5
BaO	> 5 - 8,5
mit SrO + BaO	≤ 8,6
mit MgO + CaO + SrO + BaO	8 - 18
ZnO	0 - < 2

- 2) Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es wenigstens 18 Gew.-%, bevorzugt mehr als 18 Gew.-% Al₂O₃ enthält.

- 3) Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	> 58 - 64,5
B ₂ O ₃	> 6 - 10,5
Al ₂ O ₃	> 18 - 24
MgO	0 - < 3
CaO	1 - < 8
SrO	0,1 - 1,5
BaO	> 5 - 8
mit SrO + BaO	< 8,5

mit MgO + CaO + SrO + BaO	8 - 18
ZnO	0 - < 2

- 4) Aluminiumborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet**, daß es wenigstens 20,5 Gew.-% Al_2O_3 enthält.

- 5) Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $3,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO_2	> 58 - 64,5
B_2O_3	> 6 - 10,5
Al_2O_3	20,5 - 24
MgO	0 - < 3
CaO	2,5 - < 8
SrO	0,1 - 3,5
BaO	> 5 - 7,5
mit SrO + BaO	$\leq 8,6$
mit MgO + CaO + SrO + BaO	8 - 18
ZnO	0 - < 2

- 6) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es wenigstens 21,5 Gew.-% Al_2O_3 enthält.

- 7) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mehr als 8 Gew.-% B_2O_3 enthält.

- 8) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es wenigstens 0,1 Gew.-% ZnO enthält.

- 9) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich enthält:

ZrO ₂	0 - 2
TiO ₂	0 - 2
mit ZrO ₂ + TiO ₂	0 - 2
As ₂ O ₃	0 - 1,5
Sb ₂ O ₃	0 - 1,5
SnO ₂	0 - 1,5
CeO ₂	0 - 1,5
Cl ⁻	0 - 1,5
F ⁻	0 - 1,5
SO ₄ ²⁻	0 - 1,5
mit As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + CeO ₂ + Cl ⁻ + F ⁻ + SO ₄ ²⁻	≤ 1,5

- 10) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von Arsenoxid und Antimonoxid und daß auf einer Floatanlage herstellbar ist.
- 11) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von $2,8 \cdot 10^{-6}/K$ – $3,6 \cdot 10^{-6}/K$, eine Transformationstemperatur $T_g > 700^\circ C$ und eine Dichte $\rho < 2,600 \text{ g/cm}^3$ aufweist.
-
- 12) Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas in der Displaytechnik.
- 13) Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas in der Dünnschicht-Photovoltaik.

Alkalifreies Aluminoborosilicatglas und dessen Verwendungen

Gegenstand der Erfindung ist ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas. Gegenstand der Erfindung sind auch Verwendungen dieses Glases.

An Gläser für Anwendungen als Substrate in der Flüssigkristall-Flachdisplaytechnologie, z. B. in TN (Twisted Nematic)/STN (Super Twisted Nematic) - Displays, Active Matrix Liquid Crystal Displays (AMLCD's), Thin Film Transistors (TFT's) oder Plasma Adressed Liquid Crystals (PALC's) werden hohe Anforderungen gestellt. Neben einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit sowie einer guten Resistenz bezüglich der im Herstellungsverfahren der Flachbildschirme eingesetzten aggressiven Chemikalien sollten die Gläser eine über einen weiten Spektralbereich (VIS, UV) hohe Transparenz sowie zur Gewichtseinsparung eine geringe Dichte aufweisen. Der Einsatz als Trägermaterial für integrierte Halbleiterschaltkreise z. B. in TFT-Displays ("chip on glass") erfordert darüber hinaus die thermische Anpassung an das Dünnschichtmaterial Silicium. Dieses wird üblicherweise als amorphes Silicium (a-Si) bei niedrigen Temperaturen bis 300 °C auf dem Glassubstrat abgeschieden. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 600 °C rekristallisiert das amorphe Silicium partiell. Die resultierende teilweise kristalline poly-Si-Schicht ist aufgrund der a-Si-Anteile charakterisiert durch einen Wert der thermischen Ausdehnung von $\alpha_{20/300} \cong 3,7 \times 10^{-6}/K$. Je nach dem Verhältnis von a-Si zu poly-Si kann der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,9 \cdot 10^{-6}/K$ und $4,2 \cdot 10^{-6}/K$ variieren. Werden durch Hochtemperaturbehandlungen oberhalb 700 °C bzw. direkte Abscheidung über CVD-Prozesse weitestgehend kristalline Si-Schichten generiert, so gewünscht auch in der Dünnschichtphotovoltaik, ist ein Substrat mit deutlich reduzierter thermischer Dehnung bis $3,2 \times 10^{-6}/K$ oder weniger erforderlich. Für Anwendungen in der Display- und Photovoltaiktechnologie ist ferner die Abwesenheit von Alkaliionen Bedingung. Herstellungsbedingte Anteile von Natriumoxid unterhalb 1000 ppm sind in Hinblick auf die i. a. "vergiftende" Wirkung durch Eindiffusion von Na^+ in die Halbleiterschicht noch tolerierbar.

Geeignete Gläser sollten großtechnisch in ausreichender Qualität (keine Blasen, Knoten, Einschlüsse), z. B. auf einer Floatanlage oder in Ziehverfahren wirtschaftlich produzierbar sein. Besonders die Herstellung dünner (< 1 mm)

streifenfreier Substrate von geringer Oberflächenwelligkeit über Ziehverfahren erfordert eine hohe Entglasungsstabilität der Gläser. Um einem auf die Halbleiter-Microstruktur nachteilig wirkenden Schrumpf ("compaction") des Substrates während der Herstellung, insbesondere im Falle von TFT-Displays, entgegen zu wirken, benötigt das Glas eine geeignete temperaturabhängige Viskositätskennlinie: Hinsichtlich der thermischen Prozeß- und Formstabilität sollte es bei einerseits nicht zu hohen Schmelz- und Verarbeitungs (V_A) -temperaturen, d. h. bei einem $V_A \leq 1350^\circ\text{C}$, eine ausreichend hohe Transformationstemperatur, d. h. $T_g > 700^\circ\text{C}$ aufweisen.

Die Anforderungen an Glassubstrate für die LCD-Displaytechnologie bzw. Dünnschicht-Photovoltaik-Technologie sind auch in "Glass Substrates for AMLCD applications: properties and implications" von J.C. Lapp, SPIE Proceedings, Vol. 3014, Invited paper (1997) bzw. in „Photovoltaik-Strom aus der Sonne“ von J. Schmid, Verlag C.F. Müller, Heidelberg 1994 beschrieben.

Das genannte Anforderungsprofil wird am ehesten durch Erdalkalialuminoborosilicatgläser erfüllt. Die bekannten und in den folgenden Schriften beschriebenen Gläser für Display- oder Solarzellensubstrate weisen jedoch noch Nachteile auf und erfüllen nicht den gesamten Anforderungskatalog.

Einige Schriften beschreiben Gläser, die verhältnismäßig geringe BaO-Anteile oder gar kein BaO enthalten, so EP 714 862 B1, WO 98/27019, JP 10-72237 A, EP 510 544 B1, WO 98/11919 und WO 98/11920. Solche Gläser, insbesondere solche mit niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, das heißt mit geringem RO-Gehalt und hohem Netzwerkbildneranteil sind sehr kristallisationsanfällig. Auch weisen die meisten der Gläser, insbesondere in EP 714862 B1 und JP 10-72237 A, sehr hohe Temperaturen bei der Viskosität 10^2 dPas auf.

Aber auch die Herstellung von Displaygläsern mit hohen Anteilen der schweren Erdalkalioxide BaO und/oder SrO ist aufgrund schlechter Schmelzbarkeit der Gläser mit großen Schwierigkeiten verbunden. Auch weisen solche Gläser, wie sie z. B. in DE 37 30 410 A1, US 5,116,789, US 5,116,787, EP 341 313 B1, JP 9-169538 A, JP 4-160030 A, EP 510 543 B1, JP 9-100135 A beschrieben sind, eine unerwünscht hohe Dichte auf.

Gläser mit relativ hohen Gehalten leichter Erdalkalioxide, insbesondere MgO, beschrieben z. B. in JP 9-156953 A, JP 8-295530A, JP 9-48632 A, DE 197 39

912 C1, zeigen eine gute Schmelzbarkeit und besitzen eine geringe Dichte. Jedoch erfüllen sie hinsichtlich der chemischen Beständigkeit, insbesondere gegenüber gepuffelter Fluorwasserstoffsäure, der Kristallisationsbeständigkeit sowie der Temperaturbeständigkeit nicht alle Anforderungen, die an Display- und Solarzellensubstrate gestellt werden.

Gläser mit geringen Borsäuregehalten weisen zu hohe Schmelztemperaturen bzw. aufgrund dessen bei verfahrensbedingt vorgegebenen Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen zu hohe Viskositäten auf. Dies betrifft die Gläser aus JP 10-45422 A und JP 9-263421 A.

In Kombination mit niedrigen BaO-Gehalten weisen solche Gläser außerdem eine hohe Entglasungsneigung auf.

Dagegen zeigen Gläser mit hohen Anteilen an Borsäure, wie sie beispielsweise in US 4,824,808 beschrieben sind, keine ausreichende Temperaturbeständigkeit und chemische Beständigkeit, insbesondere gegenüber salzsauren Lösungen.

Auch die Gläser, die relativ wenig SiO_2 enthalten, zeigen insbesondere wenn sie größere Mengen an B_2O_3 und/oder MgO enthalten und erdalkaliarm sind, keine ausreichend hohe chemische Beständigkeit. Dies betrifft die Gläser aus EP 672 629 A2. Die SiO_2 -reicheren Varianten der letztgenannten Schrift weisen nur geringe Al_2O_3 -Anteile auf, was nachteilig für das Kristallisationsverhalten ist.

Aus DE 196 17 344 C1 und DE 196 03 698 C1 der Anmelderin sind alkalifreie zinnoxidhaltige BaO-arme Gläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von ca. $3,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und sehr guten chemischen Beständigkeiten bekannt. Sie sind geeignet für den Einsatz in der Displaytechnik. Da sie jedoch zwingend ZnO enthalten, sind sie insbesondere für eine Verarbeitung auf einer Floatanlage nicht optimal geeignet. Insbesondere bei höheren Gehalten ZnO ($> 1,5$ Gew.-%) besteht nämlich die Gefahr der Bildung von ZnO -Belägen auf der Glasoberfläche durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich.

Die in JP 9-12333 A beschriebenen Gläser für Festplatten sind vergleichsweise Al_2O_3 - bzw. B_2O_3 -arm, wobei letztgenannte Komponente nur eine fakultative ist. Die Gläser sind hoch erdalkalioxidhaltig und besitzen eine hohe thermi-

sche Dehnung, die sie für den Einsatz in der LCD- bzw. PV-Technologie ungeeignet macht.

DE 196 01 022 A1 beschreibt SnO-haltige Gläser aus einem sehr variablen Zusammensetzungsbereich. Die ausweislich der Beispiele SrO-reichen Gläser neigen aufgrund ihres zwingenden ZrO₂-Anteils zu Glasfehlern.

DE 42 13 579 A1 beschreibt Gläser für TFT-Anwendungen mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $< 5,5 \times 10^{-6}/K$, ausweislich der Beispiele $\geq 4,0 \times 10^{-6}/K$. Diese Gläser mit relativ hohen Anteilen an B₂O₃ bei vergleichsweise niedrigen SiO₂-Gehalten sind nicht sehr chemisch resistent, insbesondere nicht gegenüber verdünnter Salzsäure.

US 5,374,595 beschreibt Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen $3,2 \times 10^{-6}/K$ und $4,6 \times 10^{-6}/K$. Die, wie die Beispiele verdeutlichen, hoch BaO-haltigen Gläser sind relativ schwer, nicht gut schmelzbar, und ihre thermische Dehnung ist nicht ideal an weitgehend kristallines Si angepaßt.

In den ungeprüften japanischen Veröffentlichungen JP 10-25132 A, JP 10-114538 A, JP 10-130034 A, JP 10-59741 A, JP 10-324526 A, JP 11-43350 A, JP 11-49520 A, JP 10-231139 A und JP 10-139467 A werden sehr große und mit vielen fakultativen Komponenten variierbare Zusammensetzungsbereiche für Displaygläser genannt, denen jeweils ein oder mehrere bestimmte Lötungsmittel zugesetzt werden. Diese Schriften geben jedoch keinerlei Hinweise, wie gezielt Gläser mit den kompletten beschriebenen Anforderungsprofil erhalten werden können.

Es ist Aufgabe der Erfindung, Gläser bereitzustellen, die das genannte komplexe Anforderungsprofil hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften, das an Glassubstrate für Flüssigkristall-Displays, insbesondere für TFT-Displays, und für Dünnschichtsolarzellen, insbesondere auf Basis von μ c-Si gestellt wird, erfüllen, Gläser, die eine hohe Temperaturbeständigkeit, einen prozeßgünstigen Verarbeitungsbereich und eine ausreichende Entglasungsstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird durch Aluminoborosilicatgläser aus dem Zusammensetzungsbereich gemäß den beiden unabhängigen Ansprüchen gelöst.

Das Glas enthält zwischen > 58 und 65 Gew.-% SiO_2 . Bei geringeren Gehalten verschlechtert sich die chemische Beständigkeit, bei höheren Anteilen nimmt die thermische Ausdehnung zu geringe Werte an und nimmt die Kristallisationsneigung des Glases zu. Bevorzugt ist ein Höchstgehalt von 64,5 Gew.-%.

Das Glas enthält verhältnismäßig hohe Anteile an Al_2O_3 , nämlich > 14 – 25 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 18 Gew.-%, besonders bevorzugt > 18 Gew.-%. Diese relativ hohen Al_2O_3 -Gehalte sind günstig für die Kristallisationsstabilität des Glases und wirken sich positiv auf seine Temperaturstabilität aus, ohne die Verarbeitungstemperatur zu sehr anzuheben. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 20,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von wenigstens 21,5 Gew.-% Al_2O_3 . Bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 24 Gew.-% Al_2O_3 .

Der B_2O_3 -Gehalt beträgt > 6 – 10,5 Gew.-%. Der B_2O_3 -Gehalt ist auf den genannten Höchstgehalt beschränkt, um eine hohe Transformationstemperatur T_g zu erzielen. Höhere Gehalte würden auch die chemische Beständigkeit gegenüber salzsauren Lösungen verschlechtern. Der genannte Mindestgehalt an B_2O_3 dient der Gewährleistung der guten Schmelzbarkeit und der guten Kristallisationsstabilität des Glases. Bevorzugt ist ein Mindestgehalt von > 8 Gew.-% B_2O_3 .

Vorzugsweise sind die netzwerkbildenden Komponenten Al_2O_3 und B_2O_3 mit voneinander abhängigen Mindestanteilen vorhanden, wodurch ein ausreichender Gehalt an den Netzworkebildnern SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 garantiert wird: So beträgt der Al_2O_3 -Mindestgehalt vorzugsweise > 18 Gew.-% bei einem B_2O_3 von > 6 – 10,5 Gew.-% und beträgt der B_2O_3 -Mindestgehalt vorzugsweise > 8 Gew.-% bei einem Al_2O_3 -Gehalt von > 14 – 25 Gew.-%. Vorzugsweise, insbesondere zur Erreichung niedriger Ausdehnungskoeffizienten bis zu $3,6 \times 10^{-6}/\text{K}$ beträgt die Summe von SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 wenigstens 85 Gew.-%.

Ein wesentlicher Glasbestandteil sind die netzwerkumwandelnden Erdalkalioxide. Bei einer Summe an Erdalkalioxiden zwischen 8 und 18 Gew.-% wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $3,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ erreicht. BaO und SrO sind stets vorhanden, während MgO und CaO fakultative Bestandteile sind. Vorzugsweise sind wenigstens drei Erdalkalioxide vorhanden, besonders bevorzugt ist das Vorhandensein aller vier Erdalkalioxide. Bevorzugt ist eine Höchstsumme an Erdalkalioxiden von 15 Gew.-%,

besonders bevorzugt von 12,5 Gew.-%. Diese bevorzugte Obergrenzen sind insbesondere vorteilhaft, um Gläser mit niedrigen ($\alpha_{20/300} \leq 3,6 \times 10^{-6}/K$), bzw. sehr niedrigen ($< 3,2 \cdot 10^{-6}/K$) Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten.

Der BaO-Gehalt beträgt zwischen > 5 und 8,5 Gew.-%. Es hat sich gezeigt, daß diese relativ hohen BaO-Anteile besonders bei den niedrigdehnenden Glasvarianten mit recht hohen Anteilen an netzwerkbildenden Komponenten und daraus folgend einer prinzipiell eher hohen Kristallisationsneigung eine für die verschiedenen Herstellungsverfahren für Flachgläser wie Floatverfahren und die verschiedenen Ziehverfahren ausreichende Kristallisationsstabilität gewährleisten. Bevorzugt ist ein Gehalt an BaO von maximal 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal 7,5 Gew.-%, was sich positiv auf die gewünschte geringe Dichte der Gläser auswirkt.

Das Glas enthält vergleichsweise geringe Anteile an SrO, nämlich zum einen 0,1 - 1,5 Gew.-%. So werden die Schmelz- und Heißformgebungstemperaturen und die Dichte des Glases niedrig gehalten. Vorzugsweise, insbesondere bei hohen Gehalten an BaO, d. h. bei Gehalten von 6 Gew.-% und mehr BaO, ist der SrO-Gehalt auf maximal 1 Gew.-% beschränkt.

Zum anderen kann bei hoch Al_2O_3 -haltigen (insbesondere $\geq 20,5$ Gew.-%) und relativ CaO-reichen (insbesondere $\geq 2,5$ Gew.-%) Gläsern der SrO-Maximalgehalt bis zu 3,5 Gew.-% betragen. Der höhere SrO-Gehalt wirkt der bei CaO-reicheren Gläsern mit höheren Al_2O_3 -Gehalten beobachteten leicht angestiegenen Kristallisationssteigerung positiv entgegen.

Die Summe der beiden schweren Erdalkalioxide SrO und BaO ist auf maximal 8,6 Gew.-%, bevorzugt auf $< 8,5$ Gew.-%, insbesondere auf ≤ 8 Gew.-% beschränkt.

Das Glas kann weiter bis zu 9, bevorzugt bis zu < 8 Gew.-% CaO enthalten. Bei höheren Gehalten nimmt die thermische Dehnung zu hohe Werte an und nimmt die Kristallisationsneigung des Glases zu. Es ist bevorzugt, daß das Glas CaO enthält, und zwar vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 2,5 Gew.-%. Dies wirkt sich positiv auf die gewünschte niedrige Dichte der Gläser aus.

Das Glas kann auch bis < 3 Gew.-% MgO enthalten. Davon eher hohe Anteile sind vorteilhaft für eine niedrige Dichte und eine niedrige Verarbeitungstempe-

ratur, während eher geringe Anteile förderlich für die chemische Beständigkeit des Glases, insbesondere gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure, sowie seine Entglasungsstabilität sind.

Weiter kann die Komponente ZnO mit bis zu < 2 Gew.-% im Glas vorhanden sein. ZnO hat einen der Borsäure ähnelnden Einfluß auf die Viskositätskennlinie, wirkt netzwerklockernd und hat einen geringeren Einfluß auf die thermische Dehnung als die Erdalkalioxide. Vorzugsweise, insbesondere bei einer Verarbeitung des Glases im Floatverfahren, ist der ZnO-Anteil auf höchstens 1,5 Gew.-% beschränkt. Höhere Anteile würden die Gefahr störender ZnO-Beläge auf der Glasoberfläche erhöhen, die sich durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich bilden können. Das Vorhandensein von wenigstens 0,1 Gew.-% ist bevorzugt, da schon geringe Zugaben von ZnO die Entglasungsstabilität erhöhen.

Neben dem SrO-armen Glas des Hauptanspruches wird ein Glas mit dem gewünschten Anforderungsprofil und mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \cdot 10^{-6}/K$ und $3,6 \cdot 10^{-6}/K$ auch durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis (?)) beschrieben: $SiO_2 > 58 - 64,5$; $B_2O_3 > 6 - 10,5$; $Al_2O_3 20,5 - 24$; $MgO 0 - < 3$; $CaO 2,5 - < 8$; $SrO 0,1 - 3,5$; $BaO > 5 - 7,5$; mit $SrO + BaO \leq 8,6$, mit $MgO + CaO + SrO + BaO 8 - 18$; $ZnO 0 - < 2$.

Das Glas ist alkalifrei. Unter alkalifrei wird hierbei verstanden, daß es im wesentlichen frei ist von Alkalioxiden, wobei es Verunreinigungen von weniger als 1000 ppm enthalten kann.

Das Glas kann bis zu 2 Gew.-% $ZrO + TiO_2$ enthalten, wobei sowohl der TiO_2 -Gehalt als auch der ZrO_2 -Gehalt einzeln bis zu 2 Gew.-% betragen kann. ZrO_2 erhöht vorteilhaft die Temperaturstabilität des Glases. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit erhöht es jedoch die Gefahr von ZrO_2 -haltigen Schmelzrelikten (sog. „Zirkonnester“) im Glas. Daher wird vorzugsweise auf die Zugabe von ZrO_2 verzichtet. Geringe Gehalte an ZrO_2 , die von der Korrosion zirkonhaltigen Wannenmaterials herrühren, sind unproblematisch. TiO_2 setzt vorteilhaft die Solarisationsneigung, d. h. die Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich aufgrund von UV-VIS-Strahlung, herab. Bei Gehalten von mehr als 2 Gew.-% können durch Komplexbildung mit Fe^{3+} -Ionen, die im Glas in geringen Gehalten infolge von Verunreinigungen der eingesetzten Rohstoffe vorhanden sind, Farbstiche auftreten.

Das Glas kann herkömmliche Läutermittel in herkömmlichen Mengen enthalten: So kann es bis zu 1,5 Gew.-% As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , Cl^- (z. B. als BaCl_2), F^- (z. B. als CaF_2) und/oder SO_4^{2-} (z. B. als BaSO_4) enthalten. Die Summe der Läutermittel soll jedoch 1,5 Gew.-% nicht überschreiten. Wenn auf die Läutermittel As_2O_3 und Sb_2O_3 verzichtet wird, ist das Glas nicht nur mit verschiedenen Ziehverfahren, sondern auch mit dem Floatverfahren verarbeitbar.

Beispielsweise im Hinblick auf eine einfache Gemengezubereitung ist es von Vorteil, daß sowohl auf ZrO_2 als auch auf SnO_2 verzichtet werden kann und dennoch Gläser mit dem genannten Eigenschaftsprofil, insbesondere mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit und mit geringer Kristallisationsneigung, erhalten werden.

Ausführungsbeispiele:

Aus herkömmlichen, von unvermeidlichen Verunreinigungen abgesehen im wesentlichen alkalifreien, Rohstoffen wurden bei 1620°C Gläser in Pt/Ir-Tiegeln erschmolzen. Die Schmelze wurde anderthalb Stunden bei dieser Temperatur geläutert, anschließend in induktiv beheizte Platintiegel umgegossen und zur Homogenisierung 30 Minuten bei 1550°C gerührt.

Die Tabelle zeigt sechzehn Beispiele erfindungsgemäßer Gläser mit ihren Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und ihren wichtigsten Eigenschaften. Das Läutermittel SnO_2 mit einem Anteil von 0,3 Gew.-% ist nicht aufgeführt. Folgende Eigenschaften sind angegeben:

- der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$]
- die Dichte ρ [g/cm^3]
- die dilatometrische Transformationstemperatur T_g [$^\circ\text{C}$] nach DIN 52324
- die Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas (bezeichnet als T 4 [$^\circ\text{C}$])
- die Temperatur bei der Viskosität 10^2 dPas (bezeichnet als T2 [$^\circ\text{C}$], berechnet aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung)
- der Brechwert n_d
- eine Säurebeständigkeit „HCl“ als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 5 %iger Salzsäure für 24 Stunden bei 95°C [mg/cm^2].

- eine Beständigkeit „BHF“ gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 10 % $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ für 20 min bei 23 °C [mg/cm^2]

Tabelle:

Beispiele: Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	59,6	59,7	59,6	58,5	61,5	60,0
B ₂ O ₃	7,5	7,4	7,5	8,4	8,0	6,8
Al ₂ O ₃	20,5	20,5	20,5	21,2	18,5	21,5
MgO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,0
CaO	2,5	2,5	4,0	3,5	3,6	5,0
SrO	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
BaO	6,0	7,0	5,5	5,5	5,5	5,2
ZnO	-	-	-	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	3,05	3,08	3,20	3,13	3,14	3,18
ρ [g/cm ³]	2,51	2,51	2,50	2,49	2,48	2,50
T _g [°C]	744	743	741	740	731	753
T 4 [°C]	1323	1318	1308	1301	1311	1323
T 2 [°C]	1690	1678	1667	1657	1678	1685
n _d	1,518	1,518	1,520	1,520	1,516	1,521
HCl [mg/cm ²]	n. b.	0,68	0,69	n. b.	0,65	n. b.
BHF [mg/cm ²]	0,59	0,57	0,56	0,57	0,52	0,53

n. b. = nicht bestimmt

Fortsetzung Tabelle:

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	58,2	58,1	60,5	61,5	62,0	61,0
B ₂ O ₃	7,6	7,6	9,5	9,6	9,5	6,2
Al ₂ O ₃	21,4	21,5	18,2	17,1	16,5	18,5
MgO	2,8	2,8	1,9	1,9	2,7	1,0
CaO	2,5	2,5	2,6	2,6	1,3	6,0
SrO	2,0	1,0	1,0	0,5	0,7	1,0
BaO	5,2	5,2	6,0	6,5	7,0	5,5
ZnO	-	1,0	-	-	-	0,5
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	3,18	3,09	3,04	3,04	3,02	3,46
ρ [g/cm ³]	2,51	2,52	2,46	2,44	2,48	2,53
T _g [°C]	747	742	727	723	715	740
T 4 [°C]	1303	1305	1320	1325	1309	1315
T 2 [°C]	1655	1660	1671	1678	1681	n. b.
n _d	1,522	1,522	1,514	1,512	1,510	n. b.
HCl [mg/cm ²]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
BHF [mg/cm ²]	0,65	0,64	0,53	0,50	0,52	n. b.

n. b.= nicht bestimmt

Fortsetzung Tabelle:

	13	14	15	16
SiO ₂	59,9	58,9	59,9	59,7
B ₂ O ₃	8,5	8,5	6,5	8,0
Al ₂ O ₃	15,5	16,5	18,5	20,5
MgO	2,0	0,6	2,8	1,9
CaO	7,2	8,2	6,0	2,5
SrO	1,0	0,5	0,5	2,0
BaO	5,1	5,5	5,5	5,1
ZnO	0,5	1,0	-	-
$\alpha_{20/300} [10^{-6}/K]$	3,74	3,75	3,57	3,03
$\rho [g/cm^3]$	2,52	2,53	2,53	2,495
T _g [°C]	706	708	737	740
T 4 [°C]	1264	1266	1291	1324
T 2 [°C]	1623	1624	1646	1708
n _d	1,524	1,526	1,526	1,517
HCl [mg/cm ²]	0,38	0,37	0,27	0,99
BHF [mg/cm ²]	0,53	0,51	0,58	0,59

n. b.= nicht bestimmt

Wie die Ausführungsbeispiele verdeutlichen, besitzen die erfindungsgemäßen Gläser folgende vorteilhafte Eigenschaften:

- eine thermische Dehnung $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/K$ und $3,8 \times 10^{-6}/K$, in bevorzugten Ausführungen $\leq 3,6 \times 10^{-6}/K$, in besonders bevorzugten Ausführungen $< 3,2 \times 10^{-6}/K$, damit angepaßt an das Ausdehnungsverhalten von amorphen und auch zunehmend polykristallinem Silicium.
- mit $T_g > 700 \text{ }^\circ C$ eine hohe Transformationstemperatur, also eine hohe Temperturbeständigkeit. Dies ist wesentlich für einen möglichst geringen herstellungsbedingten Schrumpf ("compaction") und für die Verwendung der Gläser als Substrate für Beschichtungen mit amorphen Si-Schichten und deren anschließende Temperung.
- mit $\rho < 2,600 \text{ g/cm}^3$ eine geringe Dichte
- eine Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas (Verarbeitungstemperatur V_A) von maximal $1350 \text{ }^\circ C$, und eine Temperatur bei der Viskosität 10^2 dPas von maximal $1720 \text{ }^\circ C$, was hinsichtlich der Heißformgebung sowie Schmelzbarkeit eine geeignete Viskositätskennlinie bedeutet.
- mit $n_d \leq 1,526$ einen geringen Brechwert. Diese Eigenschaft ist physikalische Grundlage für eine hohe Transmission der Gläser.
- eine hohe chemische Beständigkeit, dokumentiert u. a. durch gute Beständigkeit gegenüber gepufferter Flußsäurelösung, was sie ausreichend inert gegen die bei der Herstellung von Flachbildschirmen verwendeten Chemikalien macht.

Die Gläser weisen einen hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine gute Entglasungsstabilität auf. Die Gläser sind als Flachgläser mit den verschiedenen Ziehverfahren, z.B. Micro-sheet-Down-draw-, Up-draw- oder Overflow-fusion-Verfahren und in bevorzugter Ausführung, wenn sie frei von As_2O_3 und Sb_2O_3 sind, auch mit dem Floatverfahren herstellbar.

Mit diesen Eigenschaften sind die Gläser hervorragend geeignet für die Verwendung als Substratglas in der Displaytechnik, insbesondere für TFT-Displays, und in der Dünnschicht-Photovoltaik, insbesondere auf Basis von amorphen und μc -Si.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist: $\text{SiO}_2 > 58 - 65$, $\text{B}_2\text{O}_3 > 6 - 10,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 > 14 - 25$, $\text{MgO } 0 - < 3$, $\text{CaO } 0 - 9$, $\text{SrO } 0,1 - 1,5$, $\text{BaO } > 5 - 8,5$, mit $\text{SrO} + \text{BaO} \leq 8,6$ und mit $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO } 8 - 18$; $\text{ZnO } 0 - < 2$, und das hervorragend geeignet ist für die Verwendung als Substratglas sowohl in der Displaytechnik als auch in der Dünnschichtphotovoltaik.